





STABLE POLYMER COMPOSITION

Patent number: JP7018174
Publication date: 1995-01-20
Inventor: ANDORIYUU ROSU BARON; NIIRU SHIYARAA
DEIBITSUDOSUN; BURAIAN NIIRU
Applicant: BP CHEM INT LTD
Classification:
- **International:** C08K3/20; C08K3/22; C08L73/00; C08K3/00;
C08L73/00; (IPC1-7): C08L73/00; C08K3/20
- **European:** C08K3/22
Application number: JP 19940133278 19940615
Priority number(s): GB19930012356 19930616

Also published as:

 EP0629663 (A1)
 US5527851 (A1)
 FI942852 (A)
 EP0629663 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP7018174
Abstract of correspondent: EP0629663

Polymer compositions which comprise (a) a major amount of a polymer of carbon monoxide and at least one olefin and (b) a minor amount of a pseudoboehmite are stabilised against degradation in melt processing. The polymer is suitably a polyketone.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18174

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 73/00	L Q Q			
C 0 8 K 3/20				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-133278	(71) 出願人	591001798 ビービー ケミカルズ リミテッド BP CHEMICALS LIMITE D イギリス国、イーシー2エム 7ピーエ イ、ロンドン、フィンズバリー サーカス 1番、ブリタニック ハウス
(22) 出願日	平成6年(1994)6月15日	(72) 発明者	アンドリュー ロス パロン アメリカ合衆国、マサチューセッツ 02138、ケンブリッジ、ハーバード スト リート 357番 4
(31) 優先権主張番号	9 3 1 2 3 5 6、 0	(74) 代理人	弁理士 浜田 治雄
(32) 優先日	1993年6月16日		
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定なポリマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 溶融処理中の分解に対して安定なポリマー組成物を提供する。

【構成】 ポリマー組成物は、(a) 一酸化炭素と少なくとも1個のオレフィンの大量のポリマーおよび(b) 少量のプロイドペーナイトからなる。

【効果】 このポリマー組成物は、容易に溶融処理することができ、そのため飲食料品用のコンテナ、自動車部品、ワイヤ、ケーブルおよび建設産業用の建設用材に用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 一酸化炭素と少なくとも1個のオレフィンの大量のポリマーおよび(b)少量のブノイドペーマイトからなることを特徴とするポリマー組成物。

【請求項2】 一酸化炭素と少なくとも1個のオレフィンのポリマーがポリケトンである請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項3】 ポリケトンが一酸化炭素、エチレンおよびプロピレンの第3ポリマーである請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項4】 ブノイドペーマイトが200オングストローム未満の微結晶サイズを有する請求項1乃至3のいずれかに記載のポリマー組成物。

【請求項5】 ブノイドペーマイトが150オングストローム未満の微結晶サイズを有する請求項4に記載のポリマー組成物。

【請求項6】 ブノイドペーマイトが20~120オングストロームの範囲の微結晶サイズを有する請求項5に記載のポリマー組成物。

【請求項7】 ブノイドペーマイトが $120\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ より大きい表面積を有する請求項1乃至6のいずれかに記載のポリマー組成物。

【請求項8】 ブノイドペーマイトが $150\sim400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の範囲の表面積を有する請求項7に記載のポリマー組成物。

【請求項9】 ブノイドペーマイトの量が全組成物の0.1~10%の範囲にある請求項1乃至8のいずれかに記載のポリマー組成物。

【請求項10】 ブノイドペーマイトが全組成物の1.0~2.0%の範囲で組成物中に存在する請求項9に記載のポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一酸化炭素と1個以上のオレフィンのポリマーを含有する安定なポリマー組成物に関する。特に本発明は、組成物が溶融し、次いで凝固する間の処理において良好な溶融処理安定性を示すようなポリマーを含有する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】触媒が作用した遊離基重合による少量の一酸化炭素と大量のエチレンからなる任意のコポリマーの調製は、数年前から知られている。一層最近には、一酸化炭素と1個以上のオレフィンの線状交互ポリマーが見出され、以後ポリケトンと呼ばれているものは、反応体が、好ましくはパラジウムからなる第VIII族金属触媒および二座のホスフィンと接触することにより調製することができる(欧州特許第121965号公報参照)。

【0003】ポリケトンは熱可塑性物である一方で、それ

不利を有している。このことは従って、慣用の溶融処理技術を使用して材料を処理することが困難であるという問題を生ずる。

【0004】この問題を克服するために、多くの潜在的な提案が探求されている。欧州特許第213671号公報は、一酸化炭素、エチレンおよびアルファオレフィン(例えばプロピレン)ユニットからなるポリケトンは、一酸化炭素およびエチレンユニットのみからなるエチレンと一酸化炭素の相当するコポリマーよりも低い融点を有しており、従って熱分解速度が一層遅くなる一層低い温度で処理できることを教示している。この提案は問題を軽減する何等かの方法を提供するが、商業的な規模で処理する場合に、ポリケトンの一層の溶融処理安定性をさらに改善する必要がある。

【0005】溶融処理性をさらに改善する方法は、a)ポリケトンを他のポリマーと混合すること、b)可塑性剤の添加およびc)ポリケトンが行う分解反応を妨げるのに必要な添加剤の使用に集中している。提案の最初の2つのタイプは、相対的に大量の第2ポリマーまたは可塑性剤が必要であるという悩みがあり、その結果、ポリケトンの物理的、機械的およびバリエーションに一般的劣化があるのである。提案の第3のタイプの例は、欧州特許第310166号公報に開示されている。この特許はアルミニウムアルコキシドまたはこれの誘導体の添加を教示している。好ましい添加剤の例としては、各Rが独立的に $C_1\sim C_{12}$ のアルキルである一般式 $A1(OR)_3$ を有するものが挙げられる。欧州特許310166号公報には、最終組成物中に存在するアルミニウム種の正確な形態が確実に知られておらず、多くの要因に依存していることが記載されている。

【0006】さらに欧州特許326224号公報には、任意に天然のペーマイトのような他のアルミニウム酸素化合物を有する種々の形態の水酸化アルミニウムを、溶融処理性を改善するために使用できることが開示されている。

【0007】現在ポリケトンの溶融処理性は、ブノイドペーマイトの添加により改善できることが見出されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、組成物が溶融し、次いで凝固する間の処理において良好な溶融処理安定性を示すようなポリマーを含有する組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(a)一酸化炭素と少なくとも1個のオレフィンの大量のポリマーおよび(b)少量のブノイドペーマイトからなるポリマー組成物が提供される。

【0010】前記一酸化炭素と少なくとも1個のオレフ

ら誘導されたユニットを含有するいずれかのポリマーおよび他方で、オレフィンから生ずるユニットを意味している。この定義は、遊離基重合により生成された任意のポリマーおよび前述したポリケトンとの両者を包含している。しかしながら、前記定義の安定剤の組み合わせを使用することが、ポリケトンに適用した場合に特に有効である。本発明の目的のために、ポリケトンは (a) 一酸化炭素から誘導されたユニットおよび (b) 1 個以上のオレフィンから誘導されたユニットの交互の構造を有する線状ポリマーとして定義される。好適なオレフィンユニットとしては、 $C_2 \sim C_{12}$ のアルファ-オレフィンから誘導されたもの、またはこれの置換された誘導体、またはスチレンまたはスチレンのアルキル置換された誘導体が挙げられる。このようなオレフィンは、 $C_2 \sim C_6$ の通常のアルファ-オレフィンから選択されるのが好ましく、そして特にオレフィンユニットは、エチレンまたは最も好ましくはエチレンと 1 個以上の $C_3 \sim C_6$ の通常のアルファ-オレフィン、特にプロピレンとの混合物からの全部から誘導されることが好ましい。これらの最も好ましい材料において、エチレンユニットと $C_3 \sim C_6$ の通常のアルファ-オレフィンユニットのモル比が 1 以上、最も好ましくは 2 ~ 30 の間であることがさらに好ましい。

【0011】 前述のポリケトンは、好適には欧州特許第 121965 号またはこれの修正に記載された処理により調製される。一般的な条件において、これは一酸化炭素と選択されたオレフィンとを、高められた温度と圧力で、好ましくはパラジウム、ビス (ジフェニルホスフィン) プロパンのような二座ホスフィンおよびパラジウムに配位しないか、または僅かに弱く配位する陰イオンから構成される触媒を用いて反応させることからなる。このような陰イオンの例としては、p-トルエンスルフォネート、テトラフルオロボレート、ボロサリシレート等が挙げられる。その処理は、好適には 50 ~ 150℃ の範囲の温度、25 ~ 75 バールゲージの範囲の圧力で、且つメタノール、アセトン、THF 等のような溶媒中で実施する。

【0012】 ポリマー組成物の成分 (b) に関しては、このものはプソイドペーマイトである。プソイドペーマイトは、基本的なペーマイト構造を有するが、しかしアルミニウムヒドロキシドゾルから合成できるような、一層順序づけられていない形態であるアルミニウムオキシヒドロキシドである。それはまた、ゼラチン状のペーマイトまたは貧弱な結晶性ペーマイトとして知られている。極度に無秩序な構造の場合に、プソイドペーマイトは非晶質で現れる、即ちそれは X-線回折パターンを作るのに十分な長い範囲の順序を欠落させている。一般にプソイドペーマイトは、簡単なオキシヒドロキシドの式である $Al_2O_3 \cdot H_2O$ に相当する 15 重量%より

【0013】 小さな微結晶サイズと大きな表面積を有することが、プソイドペーマイトの特徴である。この微結晶サイズは、典型的には 200 オングストローム未満、好ましくは 150 オングストローム未満、例えば 20 ~ 120 オングストロームである。表面積は、典型的には $120 m^2 g^{-1}$ よりも大、好ましくは $150 m^2 g^{-1}$ よりも大、例えば $150 \sim 400 m^2 g^{-1}$ である。プソイドペーマイトは、さらに K. ウエファース、C. ミスラにより「アルミニウムの酸化物および水酸化物」(テクニカルペーパー No. 19) において検討され、1987 年にアメリカのアルコア社により製造されている。プソイドペーマイトは、様々な原料、例えばラ ロシュ (パーサル 250、450、850、900)、コンデア シミエ (ブルーラル NF、ブルーラル SB、デスパール)、アメリカン サイアナミッド (SN7189、6973) から商業的に入手できる。それは、多様な出発物質、例えばアルミン酸ナトリウム (パーサル 250、450、850、900)、アルミニウムアルコキシド (ブルーラル NF、ブルーラル SB、デスパール) および焼成アルミニウム (SN7189、6973) から製造できる。本明細書中で用いられる用語プソイドペーマイトは、非晶質プソイドペーマイトをも包含することが理解される。

【0014】 使用するプソイドペーマイトの量は、溶融処理中分解に対してポリマーを安定にするような量であり、且つ全組成物の 0.1 ~ 10%、好ましくは、0.3 ~ 3%、最も好ましくは 1.0 ~ 2.0% の範囲である。

【0015】 プソイドペーマイトは、緊密な混合が行われることを条件に、本質的にいずれか公知の方法によりポリケトンに混入することができる。例えばそれらが、重合反応を妨害しないことを条件として、それらは重合の前または重合中に重合混合物中に混入することができた。別法として、それらは、生成されたポリマーと直接混合することにより、もしくは引き続いて組成物から揮発する好適な溶媒中の溶液/分散として添加することにより重合が行われた後に、ポリマーと混合できる。

【0016】 例えばプソイドペーマイトは、微細に分割された安定剤を高速ミキサー (例えばバベンマイヤーユニバーサル ハイ スピード ミキサー) 中でポリケトン粉末と混合することにより混入することができる。このような場合に、混合は好ましくは 1000 ~ 2500 rpm の速度で混合することにより行うべきである。緊密な混合は、次いでポリマーが回分式ミキサーまたは連続式押出機中で剪断することにより溶融される時に行われる。

【0017】 プソイドペーマイトは、ポリマーが湿った雰囲気中に露呈される「湿った」ポリマーに使用できるが、別法としてポリマーが、典型的に高められた温度お

することができる。添加剤が有効であるために、元の場所
所で添加剤の加水分解が不必要であることは、ブノイド
ペーミットを使用する利点である。

【0018】前記定義の成分に加えて、この組成物に
は、酸化防止剤、膨脹剤、UV安定剤、防火剤、型枠離
脱剤、潤滑剤／処理助剤、充填剤および当業上慣用のそ
の他の材料のような他の添加剤を含有させてもよい。こ
の組成物はまた、ポリケトンと他の公知の商業的な熱可
塑性剤との混合物であってもよい。

ポリマー中のプロピレン重量%
粉末の密度 (g cm⁻³)
融点
MFR (240℃、5 kg)

を有するエチレン、プロピレンおよび一酸化炭素の第3
ポリマーであった。

【0022】ブラベンダー処理試験

溶解物中のポリケトンの交差結合反応が、一定速度
(r. p. m.) でのミキサー操作がモーターのトルク
を増加させて粘性を高める。このことは溶解物中のポリ
ケトンの分解を監視し、且つ緩和な剪断条件下、安定剤
としての添加剤の効果を比較するために簡単な方法を提
供する。

【0023】使用した装置は、ブラベンダー プラスト
グラフ 実験室規模の内式ミキサーであった。チャンバ
ー容量は、約30 cm³ であり、ポリケトン36 gがそ
れに充填するのに必要であった。用いた回転子は、ロー
ルミキサー30型であった。回転子速度はチャンバー内
にポリマーを充填している間、30 r. p. m. として
実際の実験操作中60 r. p. m. であった。モーター
トルクは、各操作中チャートレコーダーで機械的に直接
監視した。処理は、窒素下に実施し、ガス流れは回転子
シャフトの背後を通して、混合チャンバーの頂部上を指
向した。ポリマーの添加前の混合チャンバーの温度は2
17±2℃であった。処理中のポリマー温度は、ポリマ
ー溶解物との緊密な接触で混合チャンバーの基部を通
って置かれた熱電対により監視した。

【0024】ポリマー粉末および添加剤は、処理直前に
ビーカー中で混合した。粉末混合物は、非常に高い開始
トルクを避けるように注意して3～4分間かけて徐々に
混合チャンバーに直接添加した。最も多くの操作では、
1 p p hのイルガワックス371 (酸化されたポリエチ
レンワックス) を、試験の最後にポリマーの除去を助成

*【0019】本発明の組成物は、容易に溶解処理するこ
とができ、そのため飲食料品用のコンテナ、自動車部
品、ワイヤ、ケーブルおよび建設産業用の建設用材に用
いることができる。

【0020】次の実施例を参照することにより本発明を
さらに説明する。

【0021】

【実施例】次の実験に使用したポリケトン、次の特
徴：

5. 3 モル%
0. 385
206℃
12 g / 10分

する型枠離脱剤として添加した。トルクおよび溶解温度
は、全材料が充填されラムが正しい位置に置かれた時点
からの時間で監視した。

【0025】最初、トルクはポリマーが溶解するように
高く、次いでそれはポリマーが十分に溶解し且つ温度が
平衡に達するように低下し、そして次にトルクおよび溶
融温度を、ポリマー交差結合の効果が卓越するように上
昇させる。添加剤により基礎ポリマーとして見出された
ものと比較されたこのようなトルクおよび溶解温度の上
昇限度は、安定化効果を表示している。最小トルク、試
験の最後における最終トルクおよび最終溶解温度が、異
なる添加剤の効果を比較しながら特に使用された。標準
滞留時間は30分であった。各試験の後、ポリマーを回
収し、小片に粉碎しそして溶解流れ速度 (MFR) を各
サンプルについて決定した。この溶解流れ速度は、ダー
ベンポート メルト インデックス テスターを用い、
240℃で操作して測定した。溶解流れは、与えられた
負荷の適用において、温度器具の円筒中にポリマーを充
填して3分後に、30秒かけて材料を押し出す場合に採取
した。別法としては、標準操作に従った (ASTM D
1238-86)。通常の慣用にしがって、10分間
かけて押し出し重量 (g) としてMFRを表示した。MF
Rが、その開始値に関する処理／熱変遷の後、その値を
よく保持すればするほど、分解に対する抵抗性が増大す
る。交差結合はMFRの減少をもたらす。結果を表1に
示す。

【0026】

【表1】

表1

	化合物	種類	出所	最小 トルク (Nm)	最大 トルク (Nm)	溶融 温度 (℃)	反応生成物MFR (g/10分) 5kg
比較試験1	なし			9.0	15.1	229	流れなし
実施例1	バーサル900	p-ペーマイト	ラ ロシュ	6.1	7.2	221	2.8
実施例2	バーサル450	p-ペーマイト	ラ ロシュ	5.1	5.6	224	4.9
実施例3	バーサル250	p-ペーマイト	ラ ロシュ	5.3	6.0	226	5.1
実施例4	SN7190	p-ペーマイト	Am サイアナミッド	7.2	8.5	220	3.8
実施例5	SN6953	p-ペーマイト	Am サイアナミッド	5.6	6.3	224	5.0
実施例6	SN7189	p-ペーマイト	Am サイアナミッド	5.7	6.3	222	4.9
比較試験2	セラ ハイドレート	ペーマイト	BA ケミカルズ	7.9	14.3	234	流れなし
比較試験3	バーサルB	バイヤライト	ラ ロシュ	6.1	9.3	224	0.5
比較試験4	バーサルGL	γ-アルミナ	ラ ロシュ	5.8	6.9	230	2.1
比較試験5	バーサルGH	γ-アルミナ	ラ ロシュ	5.8	10.8	231	0.4
比較試験6	CP2	γ-アルミナ	アルコア	7.4	13.5	229	流れなし
比較試験7	プラロックS503	γ-アルミナ	コンデア	6.2	12.5	232	流れなし
比較試験8	カタパル	γ-アルミナ		6.2	7.8	226	2.0

【0027】表1の結果は、種々の原料からのブソイドペーマイトが、ポリケトンについて有意な安定化効果を有することを示している。ブラベンダー試験で測定したその性質は、天然のペーマイトおよびバイヤライトを包含する広範囲のその他の酸化および水酸化アルミニウムに対して卓越していた。

【0028】

【発明の効果】本発明の組成物は、容易に溶融処理することができ、そのため飲食料品用のコンテナ、自動車部品、ワイヤ、ケーブルおよび建設産業用の建設用材に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ニール シャラー デイビッドスン
イギリス国、スコットランド、エフケイ 9
5 キューユー、ステアリング、コースウ
エイ ヘッド、チーザム アベニュー 19
番

(72)発明者 ブライアン ニール
イギリス国、ジーユー 21 1 ユーエイチ、
サリー、ウォッキング、セント ジョン
ズ、ハーミティッジ ウッズ クレセント
147番